

DERWENT- 2002-560596

ACC-NO:

BEST AVAILABLE COPY

DERWENT- 200260

WEEK:

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Graphite nanofiber diameter control method, for producing field emission display, involves controlling diameter of graphite nanofibers grown on patterned surface of processing substrate

**PATENT-ASSIGNEE:** ULVAC CORP [ULVA]

**PRIORITY-DATA:** 2000JP-0307963 (October 6, 2000)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>2002115059</u>	April 19, 2002	N/A	008	C23C 016/26

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002115059A	N/A	2000JP-0307963	October 6, 2000

**INT-CL  
(IPC):** B82B003/00, C01B031/02, C23C016/26, D01F009/127

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002115059A**

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The processing substrate in vacuum is heat processed and a graphite nanofiber is grown uniformly on the patterned surface of the processing substrate using carbon containing gas and hydrogen gas. The diameter of the graphite nano fiber is controlled by the a thermal CVD method.

DETAILED DESCRIPTION - The processing substrate comprises a base layer on a glass substrate or silicon substrate. The base layer is a thin metallic film containing at least one of iron (Fe) or cobalt (Co). The base layer has predetermined pattern of thickness 10-50 nm.

USE - For producing field emission display.

ADVANTAGE - The adhesion between the base layer and the substrate is improved. Source of carbon group electron emission leads to achievement of high electron emission density and low field electron emission property. The display device using the source of carbon group electron emission enables light emission in the desired portion of the light emitting element. The diameter of the graphite nano fiber is controlled suitably by a thermal CVD method.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the film forming apparatus used in the formation of thin graphite nanofiber film.

CHOSEN- Dwg.1/6

**DRAWING:**

**TITLE-TERMS:** GRAPHITE DIAMETER CONTROL METHOD PRODUCE FIELD EMIT DISPLAY CONTROL DIAMETER GRAPHITE GROW PATTERN SURFACE PROCESS SUBSTRATE

**DERWENT-CLASS:** E36 L03 M13 Q68 U11 U12 V05

**CPI-CODES:** E05-U02; L03-G05D; L04-C01B; M13-E02;

**EPI-CODES:** U11-C01B; U11-C01J6; U12-B03D; U12-E01B2; V05-L01A3A; V05-L05B5; V05-L05D1A;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code G000 G830 M280 M320 M415 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M782 M904 M905 N104 N513 Q454 Q464 R043 Ring Index 90001 90001 Specific Compounds 23755K 23755M 23755P A03IAK A03IAM A03IAP

Chemical Indexing M3 \*02\* Fragmentation Code G000 G830 M280 M320 M415 M417 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M782 M905 N104 N513 Q454 Q464 R043 Ring Index 90002 Specific Compounds A03UZK A03UZM A03UZP

Chemical Indexing M3 \*03\* Fragmentation Code G000 G830 M280 M320 M415 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M782 M905 N104 N513 Q454 Q464 R043 Ring Index 90000 90000 Specific Compounds 23754K 23754M 23754P A03I9K A03I9M A03I9P

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C2002-159265

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N2002-443863



**PAT-NO:** JP02002115059A  
**DOCUMENT-  
IDENTIFIER:** JP 2002115059 A  
**TITLE:** METHOD FOR CONTROLLING DIAMETER OF  
GRAPHITE NANOFIBER  
  
**PUBN-DATE:** April 19, 2002

**INVENTOR- INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HIRAKAWA, MASAAKI	N/A
MURAKAMI, HIROHIKO	N/A

**ASSIGNEE- INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
ULVAC JAPAN LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2000307963

**APPL-DATE:** October 6, 2000

**INT-CL** C23C016/26 , B82B003/00 , C01B031/02 ,  
**(IPC) :** D01F009/127

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for controlling the diameter of a graphite nanofiber

which can be used as a carbon based electron emmision source.

SOLUTION: A substrate obtained by forming a catalytic metallic thin film of Fe, Co or an alloy containing at least one kind of those metals on the surface of a glass substrate or an Si substrate so as to have a thickness of 10 to 50 nm in prescribed patterns or the substrate to be treated which has a noncatalytic metallic thin film formed under the catalytic metallic thin film in prescribed patterns is subjected to heat treatment in a vacuum, thereafter, a carbon- containing gas or gaseous hydrogen are introduced into the vacuum chamber from a position lower than the position where the substrate is placed, the pressure in the chamber is kept to almost one atmospheric pressure, and graphite nanofiber is grown only on the pattern parts on the substrate by a thermal CVD process.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-115059

(P2002-115059A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト<sup>\*</sup> (参考)

C 23 C 16/26

C 23 C 16/26

4 G 0 4 6

B 82 B 3/00

B 82 B 3/00

4 K 0 3 0

C 01 B 31/02

1 0 1

C 01 B 31/02

1 0 1 F 4 L 0 3 7

D 01 F 9/127

D 01 F 9/127

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2000-307963 (P2000-307963)

(71) 出願人 000231464

株式会社アルパック

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 平川 正明

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72) 発明者 村上 裕彦

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内

(74) 代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外1名)

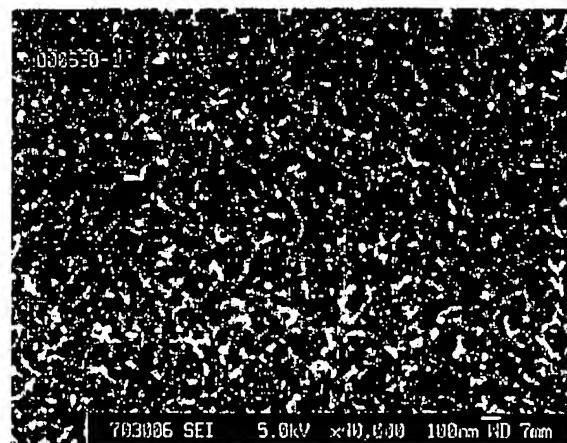
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイトナノファイバーの径の制御方法

(57) 【要約】

【課題】 炭素系電子放出源となり得るグラファイトナノファイバーの径を制御する方法の提供。

【解決手段】 ガラス基板又はSi基板上にFe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10~50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた基板、又は、この触媒金属薄膜の下に非触媒金属の薄膜を所定のパターンに形成せしめた被処理基板を真空下熱処理した後、炭素含有ガス及び水素ガスを該基板の載置された位置よりも下方の位置から真空チャンバー内へ導入し、該チャンバー内圧力をほぼ1気圧に維持して、該基板上のパターン部分のみに熱CVD法によりグラファイトナノファイバーを成長せしめる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板又はSi基板上に、下地層として、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10～50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた基板を被処理基板とし、該被処理基板を真空下熱処理した後、熱CVD法により、炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、該被処理基板上のパターン部分のみにグラファイトナノファイバーを均一に成長せしめ、成長したグラファイトナノファイバーの径を制御することを特徴とするグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項2】 ガラス基板又はSi基板上に、下地層として、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10～50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた基板を被処理基板として用い、真空排気した真空チャンバー内に載置された該被処理基板を赤外線ランプで加熱して該被処理基板を真空下熱処理し、次いで、炭素含有ガス及び水素ガスを真空チャンバー内へ導入し、真空チャンバー内の圧力をほぼ1気圧に維持して、該被処理基板上のパターン部分のみに熱CVD法によりグラファイトナノファイバーを均一に成長せしめ、成長したグラファイトナノファイバーの径を制御することを特徴とするグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項3】 前記被処理基板として、ガラス基板又はSi基板上に、非触媒金属の薄膜を所定のパターンに形成せしめた後、該非触媒金属パターンの上にFe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10～50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた2層構造の下地層を有する基板を用いることを特徴とする請求項1又は2記載のグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項4】 前記熱処理を行う温度が400℃以上、基板の耐熱温度以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項5】 前記炭素含有ガスと水素ガスとの混合比が、容量基準で、炭素含有ガス/水素ガス=0.1～1.0であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項6】 前記熱CVD法を行う温度が450～650℃であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項7】 前記炭素含有ガスが一酸化炭素又は二酸化炭素であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のグラファイトナノファイバーの径の制御方法。

【請求項8】 前記下地層を形成せしめ、熱処理を行った後、該下地層の触媒金属薄膜の表面をエッチングして、その表面状態を粗くし、次いで、熱CVD法を行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のグラ

10

ファイトナノファイバーの径の制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グラファイトナノファイバーの径の制御方法に関し、特に、熱CVD法によりグラファイトナノファイバー薄膜を形成する際に、特定の厚さの金属薄膜を下地層として有する基板を用いて、グラファイトナノファイバーの径を制御する方法に関する。この方法は、平面ディスプレー（電界放出型ディスプレー）やCRTの電子管球の代りに使用される電子発光素子を製作するために利用され得る。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、加熱することなしに電子を放出させる電子放出源である冷陰極源として、円錐状の陰極チップ（W、Mo、Si等からなるチップ）を電極基板上に形成したものが提案されている。この陰極チップの場合、例えば、Moチップを用いて作製したエミッタであってディスプレイ用途のものは、現在100V/μmの電界で駆動し得るに過ぎない。

20

【0003】上記したように、陰極材料として、SiやMo等が検討されてきたが、近年、カーボンナノチューブを陰極材料に用いることが検討されている。カーボンナノチューブは、炭素6員環を主構造としたらせん構造で形成された内部が空洞の円筒形状をもち、極めて微細な、同心円状に円筒が配置された多重構造の黒鉛繊維である。このカーボンナノチューブの性能は、電子放出特性、耐熱性、化学的安定性等の性能において、他の金属材料よりも優れている。カーボンナノチューブは、通常、アーク放電法、レーザー蒸発法、プラズマCVD法等により作製されている。

30

【0004】本発明者らは、高電子放出密度、低電界電子放出性能を有する陰極材料について、鋭意研究・開発を進めてきたが、炭素含有ガスと水素ガスとを用いて熱CVD法により成膜せしめる過程で、従来報告されていない構造を有するグラファイトナノファイバーを見出し、このグラファイトナノファイバーに優れた電子放出特性があることから、平成12年2月4日付及び12年3月28日付で、それぞれ、特願2000-28001号及び2000-89468号として特許出願した。こ

40

のグラファイトナノファイバーは、上記カーボンナノチューブと違って、グラフェンシートが小さな断片に切れて積層した中実であり、例えば、截頭円錐形状を有する結晶が積層されてなる円柱状構造を有し、その中心に貫通空隙が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されているものである。得られたグラファイトナノファイバーは、直径が10nm～600nmであり、直径が10nm未満であるものは、今のところ合成できておらず、また、600nmを超えるものは電子放出性能が劣る。このようなグラファイトナノファイバーは、高電子放出特性、低電界電子放出性能等の

50

のような優れた電子放出特性を有する陰極材料として有用である。

〔0005〕

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような従来のカーボンナノチューブを冷陰極源（電子放出源）として利用しようとする場合、カーボンナノチューブからの電子放出がその先端又は欠陥箇所から生じるために、C R T用電子源のように高い電流密度が要求される電子放出源としては、今のところ応用できないという問題がある。

【0006】本発明者らは、上記したような熱CVD法によるグラファイトナノファイバー薄膜の形成に関する技術では、被処理基板上の所定の箇所に効率よくグラファイトナノファイバー薄膜を形成せしめることが困難であることから、グラファイトナノファイバー薄膜を所定の箇所に選択的に形成させ得る方法を見出したが、この形成方法を実施する場合、成膜されたグラファイトナノファイバーの径を制御することが困難であるという問題がある。

【0007】本発明は、上記問題点を解消するものであり、高電子放出密度、低電界電子放出性能を達成することのできる陰極材料として、炭素系電子放出源となり得るグラファイトナノファイバー薄膜を軽視得する際に、得られるグラファイトナノファイバーの径を制御する方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のグラファイトナノファイバー径の制御方法は、ガラス基板又はSi基板上に、下地層として、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10~50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた基板を被処理基板とし、該被処理基板を真空中熱処理した後、熱CVD法により、炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、該被処理基板上のパターン部分のみにグラファイトナノファイバーを均一に成長せしめ、成長したグラファイトナノファイバーの径を制御することからなり、触媒金属薄膜の厚さを上記範囲内で適宜変えることにより、所望の径を有するグラファイトナノファイバーを作製することができる。触媒金属とは、その金属の上にグラファイトナノファイバー薄膜を形成することができる金属を意味する。触媒金属薄膜の膜厚が10nm未満であると、作製されるグラファイトナノファイバーの径は細くなるが、成長速度が遅すぎるので実用的ではなく、また、膜厚が50nmを超えると、作製されるグラファイトナノファイバーのなかには約100nm程度又はそれよりも大きいものも観測されると共に、触媒金属薄膜が剥がれやすくなる傾向があるため好ましくない。

【0009】また、本発明のグラファイトナノファイバ  
ー径の制御方法は、ガラス基板又はSi基板上に、下地  
層として、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1

種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10～50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた基板を被処理基板として用い、真空排気した真空チャンバー内に載置された該被処理基板を赤外線ランプで加熱して該被処理基板を真空下熱処理し、次いで、炭素含有ガス及び水素ガスを真空チャンバー内へ導入し、真空チャンバー内の圧力をほぼ1気圧に維持して、該被処理基板上のパターン部分のみに熱CVD法によりグラファイトナノファイバーを均一に成長せしめ、成長したグラファイトナノファイバーの径を制御することからなる。

【0010】前記被処理基板として、ガラス基板又はSi基板上に、非触媒金属の薄膜を所定のパターンに形成せしめた後、該非触媒金属パターンの上にFe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10～50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめた2層構造の下地層を有する基板を用いてもよい。非触媒金属とは、その金属の上にグラファイトナノファイバー薄膜を形成することができないような金属を意味する。

20 【0011】前記熱処理を行う温度は400°C以上、基板の耐熱温度以下であることが好ましい。熱処理温度が400°C未満だと、グラファイトナノファイバーの径を制御することはできても、下地層の基板への密着性が悪いので実用的でなく、また、2層構造の下地層では触媒金属と非触媒金属との界面での合金化が起こらないので両層の密着性は悪く、実用的でない。また、基板の耐熱温度を超えると基板が変形してしまうという問題がある。

【0012】前記炭素含有ガスと水素ガスとの混合比  
30 は、容量基準で、炭素含有ガス／水素ガス = 0.1 ~ 1.0 であることが好ましい。混合比が 0.1 未満であると、グラファイトナノファイバーを効率よく成長することが難しく、また、1.0 を超えると、炭素含有ガス濃度が濃すぎてグラファイトナノファイバー薄膜の形成プロセスを制御することが実質的に難しいという問題がある。なお、水素ガスは、気相反応における希釈及び触媒作用のために使用されるものである。

【0013】前記熱CVD法を実施する温度は450～650℃であることが好ましい。450℃未満であると、原料ガスとしての炭素含有ガスがほとんど分解されないので、グラファイトナノファイバーの成長速度が極めて遅くなり経済的でないという問題がある。また、温度が高いほど成長速度は速くなるが、650℃を超えるとグラファイトナノファイバー薄膜の形成プロセスを制御することが実質的に難しくなるという問題がある。

【0014】前記炭素含有ガスとしては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、又はメタンのような低級炭化水素等の炭素含有ガスを用いることができ、一酸化炭素又は二酸化炭素が好みしい。

50 【0015】また、前記下地層金属薄膜を所定のバター

ンに形成せしめ、真空下熱処理を行った後、該下地層の触媒金属薄膜の表面をウェットエッチング法等によりエッチングして、その表面状態を粗くし、次いで、熱CVD法を行うことが好ましく、これによりグラファイトナノファイバーの成長が極めて良好になる。

## 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の制御方法によれば、上記したように、下地層として、Fe、Co、又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10~50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめたガラス基板若しくはSi基板を用いるか、又は、下地層として、好ましくはNi、Cu等のような非触媒金属の薄膜を所定のパターンに形成せしめ、次いで、該非触媒金属パターンの上にFe、Co、又はこれらの金属の少なくとも1種を含んだ合金の触媒金属薄膜を10~50nmの厚さで所定のパターンに形成せしめたガラス基板又はSi基板を用い、これを所定の温度で真空中下熱処理し、次いで、熱CVD法により、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素等のような炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、該下地層の触媒金属薄膜パターン上にのみグラファイトナノファイバーを成長せしめることによって、径の制御されたグラファイトナノファイバーを作製することができる。下地層の触媒金属薄膜を特定の厚さとすることにより、グラファイトナノファイバーの径を制御することができると共に、下地層と基板との間や、触媒金属薄膜と非触媒金属薄膜との間の密着性も向上する。

【0017】上記下地層を有するガラス基板又はSi基板の代わりに、下地層を設けず、Feのような触媒金属製の基板を用いて本発明の方法を実施すると、得られるグラファイトナノファイバーの径は100nm程度のものだけであり、この基板の厚さを変えても同程度の径のものしか得られない。

【0018】被処理基板上への金属薄膜パターン下地層の形成法は特に制限されないが、例えば、スパッタ法、CVD法、蒸着法（例えば、EB蒸着法）等を用いて、通常の条件下で、基板上の所定の箇所にパターンを形成・付着せしめることにより行われ得る。あるいはまた、基板表面上に公知の感光性樹脂液を塗布して行うフォトリソグラフ工程によって、印刷工程によって、又はメッキ工程等によって、基板表面の所定の箇所に前記金属薄膜パターンが施された基板を得、この金属薄膜が施された箇所に上記のようにして熱CVD法によりグラファイトナノファイバーを均一に成長させてもよい。前記パターンの形状は特に制限されるわけではなく、直線でも、曲線でも、点線でも、又はその他の任意形状のものでもよい。

【0019】本発明のグラファイトナノファイバーの径の制御方法では、まず、上記したような下地層パターンを備えた被処理基板を装着した基板ホルダーを、赤外線ランプを備えた熱CVD装置の真空チャンバー内に配設

した支柱上に載置し、該チャンバー内を、通常、0.1~0.01Torrになるまで真空排気を行う。その状態で、真空チャンバーの上方部分に、被処理基板に対向して設けられた赤外線ランプを付勢して400°C以上、基板の耐熱温度以下の温度で1~30分間熱処理する。その後、炭素含有ガスと水素ガスとの混合ガスを、所定の容量比で、好ましくは炭素含有ガス/水素ガス=0.1~1.0で該チャンバー内に導入し、ガス置換を行う。その際、上記赤外線ランプを用いて該基板を加熱し、好ましくは450°C~650°Cの温度で、該基板上の触媒金属パターン上にのみグラファイトナノファイバーを均一に成長せしめて、グラファイトナノファイバー薄膜を形成する。このようにして、グラファイトナノファイバーの直径を、下地層の触媒金属薄膜の膜厚に応じて、例えば、25nm程度以下に制御することができる。該混合ガスは、真空チャンバー内への導入前に予め加熱しておけば、短時間で成膜温度まで上昇することができると共に、このような加熱手段を設けることにより、成膜速度を調節することもできる。

【0020】上記したようにして得られた径の制御されたグラファイトナノファイバーの場合、炭素系電子放出源からの電界電子放出特性について、高性能化することが可能になる。すなわち、従来のカーボンナノチューブと同程度の低印加電圧で、CRT用電子源に使用できる程度まで十分な高電流密度の電子放出が可能になる。

【0021】本発明のグラファイトナノファイバーの径の制御方法を実施するための熱CVD装置としては、特に制限されるわけではないが、例えば、添付図面の図1及び2に示すような構成を有する装置を使用することができる。

【0022】本発明の方法を実施するために用いられる熱CVD装置の一つの例は、特願2000-89468号に記載された装置である。この装置は、図1に示すように、成膜室を構成するステンレス製の真空チャンバー1内に水素ガスと共に原料ガスを導入し、基板ホルダー2に装着した被処理基板3上にグラファイトナノファイバーの薄膜を形成するための装置であって、基板ホルダー2に對向する真空チャンバー1の上部壁面に石英のようない耐熱性ガラスからなる赤外線透過窓4を設け、この赤外線透過窓4の外側に、基板加熱用の赤外線ヒーター5を設け、赤外線ヒーター5により基板3を加熱した状態で、グラファイトナノファイバー薄膜を基板上に形成することができるよう構成されている。薄膜形成の際の真空チャンバー内の圧力は、ほぼ1気圧に維持される。また、下地層の金属薄膜パターンが形成された被処理基板3の熱処理は、前記真空チャンバー1内で真空下で行われ得る。

【0023】真空チャンバー1は、バルブ6を介して真空ポンプ7に接続され、真空チャンバー1内を排気できるようになっており、真空チャンバー1には、真空計8

が取り付けられ、チャンバー内の圧力をモニターできるようになっている。

【0024】真空チャンバー1にはまた、ガス供給系9が接続されている。このガス供給系9は、バルブ10aからガス流量調節器10b及び圧力調整器10cを介して、一酸化炭素ガス等の原料ガスポンベ10dにガス配管にて直列に連なっている原料ガス供給系と、バルブ11aからガス流量調節器11b及び圧力調整器11cを介して、水素ガスポンベ11dにガス配管にて直列に連なっている水素ガス供給系とを並列に備え、原料ガス供給系と水素ガス供給系とはバルブ10a、11aと真空チャンバー1との間で合流し、真空チャンバー内に炭素含有ガス及び水素ガスの混合ガスが供給されるようになっている。なお、混合ガスは赤外線ヒーター5で加熱されることなく被処理基板3上に到達されるようになる。

【0025】上記真空チャンバー1の外側には真空チャンバーを冷却する冷却手段12が設けられ、真空チャンバー1の内壁は絶縁体13で被覆され、赤外線透過窓4は耐熱ガラスで構成され、また、基板ホルダー2には抵抗加熱式ヒーター14が設けられていてもよい。

【0026】また、本発明の方法を実施するために用いられる別の熱CVD装置は、図2に示すように、成膜室を構成するステンレス等の金属製の真空チャンバー21とロードロック室22とを備えたものである。この真空チャンバー21内には被処理基板23の装着された基板ホルダー24を載置するための支柱25が任意の数で設けられ、ロードロック室22内には、搬送ロボット26が設けられている。また、該ロードロック室22には、真空ポンプ27が接続され、さらに、真空計29が取り付けられて、室内の真空度を測定し、モニターできるようになっている。被処理基板23の装着された基板ホルダー24は、搬送ロボット26によって基板貯蔵室からロードロック室22に搬送される。次いで、ロードロック室22内を所定の真空度(0.01 Torr程度)になるまで真空排気した後、ゲートバルブ30を開けて、所定の真空度に真空排気された真空チャンバー21内に被処理基板23の装着された基板ホルダー24を搬送し、支柱25上に載置する。そして、搬送ロボット26がロードロック室22へ戻されると、ゲートバルブ30を閉じる。上記では被処理基板23の装着された基板ホルダー24を搬送する基板ホルダー搬送であったが、被処理基板23を搬送して、真空チャンバー21内の支柱25上に固定して設けられている基板ホルダー24上に該基板を載置する基板搬送でもよい。

【0027】真空チャンバー21の上方壁面には、被処理基板23と対向して、石英のような耐熱ガラスからなる赤外線透過窓31が設けられ、この窓の外側に所定の配列を有してなる複数の赤外線ランプ32が取り付けられ、被処理基板23を均一に加熱できるように構成されている。

【0028】真空チャンバー21には、バルブ33を介して真空ポンプ34が接続され、真空チャンバー内を真空排気できるように構成されている。また、真空ポンプ34をバイパスする配管28がバルブ39を介在させて設けられている。更に、真空チャンバー21には、任意の箇所に真空計35が取り付けられ、真空チャンバー内の真空度を測定し、モニターできるようになっている。真空計35は、このような排気系の任意の箇所に接続されていてもよい。なお、下地層の金属薄膜のパターンが

10 形成された被処理基板23の真空下熱処理は、前記真空チャンバー21内で行われ得る。

【0029】また、真空チャンバー21にはガス供給系36が接続されている。このガス供給系36は、バルブ37aからガス流量調節器37b、圧力調整器37c及びバルブ37dを介して、一酸化炭素等の原料ガスポンベ37eにガス配管にて直列に連なっている原料ガス供給系と、バルブ38aからガス流量調節器38b、圧力調整器38c及びバルブ38dを介して、水素ガスポンベ38eにガス配管にて直列に連なっている水素ガス供給系とを並列に備えている。原料ガス供給系と水素ガス供給系とは、バルブ37a、38aと真空チャンバー21との間で合流し、真空チャンバー21内に炭素含有ガス及び水素ガスの混合ガスを供給するように構成されている。混合ガスの導入は、被処理基板23又は基板ホルダー24の載置位置よりも下方であって、該基板をその外側の近傍で囲繞するように設けられたガス噴射ノズル手段を介して行われる。ガス供給系36に接続された該ガス噴射ノズル手段は、内部にガス流路を備えると共に、その上面に、該内部ガス流路に連通する複数のガス噴射口が列設されているものであって、真空チャンバー内に、ガスを均一に噴射し得るものであれば、その形状は問わない。このガス噴射ノズル手段は、真空チャンバー21内の底壁及び/又は側壁面に面接触して配設されていることが好ましい。該ガス噴射ノズル手段の冷却のためである。このようなガス噴射ノズル手段を設けることにより、混合ガスは、複数のガス噴射口から上方に向かって噴射されると、被処理基板23の上方全体にわたって均一に拡散し、次いで、下方に向かって均等に降下し、被処理基板全体にわたって一様に到達する。かくして均一な膜厚分布が達成できる。なお、真空チャンバー21内に配設されているガス噴射ノズル手段は、Cu等のような熱伝導率の高い金属製であることが好ましい。

【0030】さらに、真空チャンバー21の内壁は、鏡面研磨仕上げされていてもよく、また、内壁にアルミナ等の絶縁体が溶射により被覆されていてもよい。これは、生成するグラファイトナノファイバーが壁面に付着しないようにするためである。また、真空チャンバー壁面へのグラファイトナノファイバーの付着を防止するために、壁面を冷却する手段として、チャンバー外周に、

40 50 冷却媒体、例えば冷却水を流す冷却管等を設けてもよ

い。さらに、真空チャンバー21内に導入される混合ガスを予め加熱するための加熱機構を設けてよい。

(0031)

【実施例】上記構成を有する熱CVD装置のうち、図2に示す装置を用いて行うグラファイトナノファイバーの径の制御方法について、以下、実施例により説明する。

(実施例1) EB蒸着法により、ガラス基板上の所定の箇所(所定形状のパターン部分)のみにNiを100nmの厚さで蒸着し、このNi薄膜パターン上にFeを10、20、50、100nmの4種類の厚さで蒸着した。次いで、Ni薄膜及びFe薄膜からなる2層がパターン蒸着された基板23を基板ホルダー24上に装着したものを、基板貯蔵室から搬送ロボット26により、熱CVD装置の真空チャンバー21内の基板ホルダー用支柱25上に載置した。真空ポンプ34を作動すると共に、バルブ33a、33bを開状態にし、真空チャンバー内の圧力を真空計35で測定しながら、0.05Torr程度になるまで真空排気を行った。赤外線ランプ32を付勢して基板温度を500°Cにし、この温度で5分間にわたって真空下熱処理を行った。その後、一酸化炭素ガスボンベ37eと水素ガスボンベ38eとの元栓を開き、圧力調整器37c、38cにより約1気圧(絶対圧力)に調整し、そしてバルブ37a、38aを開き、ガス流量調節器37b、38bにより、一酸化炭素ガスと水素ガスとの混合ガス(容量比で、CO: H<sub>2</sub>=30:70)を約1000sccm程度に調整して、真空チャンバー21内に、被処理基板ホルダー24の下方から、ガス噴射ノズル手段を介して導入し、ガス置換を行った。この時、バルブ33a、33bを閉状態にし、真空ポンプ34を停止してバイパス配管28のバルブ39を開状態としておき、真空チャンバー21内がほぼ大気圧(760Torr)となるようにした。この場合、赤外線ランプ32を付勢して被処理基板23を500°Cに加熱した状態で混合ガスを導入した。

【0032】本実施例では、真空チャンバー21内の圧力が大気圧になった後、赤外線ランプ32を付勢して被処理基板23を500°Cに加熱し、この温度で20分間にわたって、熱CVD法により該基板上でグラファイトナノファイバーの成長反応を行った。一酸化炭素ガスが被処理基板23上に達すると、一酸化炭素が解離し、被処理基板上に蒸着されたFe薄膜パターンの上にのみグラファイトナノファイバー薄膜が形成した。成長反応の終了した基板を真空チャンバー21から取り出して、Fe薄膜パターンの膜厚が10、20、50nmの3種類の場合に得られたグラファイトナノファイバー薄膜について、走査型電子顕微鏡(SEM、×40000)により成膜状態を観測したところ、膜厚10nmの場合はφ20~50nm程度の細いグラファイトナノファイバーが成長し(図3)、膜厚20nmの場合はφ20~50nm程度の細いグラファイトナノファイバーが成長し

(図4)、また、膜厚50nmの場合は $\phi$ 20~50nm程度の細いグラファイトナノファイバーが成長しているが、 $\phi$ 100~200nm程度の太いグラファイトナノファイバーもやや成長している(図5)ことが分かる。また、膜厚100nmの場合は、 $\phi$ 100nm程度の太いグラファイトナノファイバーを成長せしめることが可能であるが、このFe薄膜パターンは基板から剥がれてしまった。以上のことから、下地層の触媒金属薄膜パターンの膜厚を10~50nmとすることにより、成膜されたグラファイトナノファイバーの径を $\phi$ 50nm程度以下に制御することが可能であると共に、下地層の剥がれは生じなかった。

【0033】また、上記下地層を有する被処理基板の代わりに、厚さ $125\mu\text{m}$ のFe板を基板をそのまま用い、上記と同様に真空下熱処理した後、熱CVD法を行った。このFe板上に形成されたグラファイトナノファイバーについて、上記と同様にSEMにより観測したところ、 $\phi 100\text{nm}$ 程度の太いものしか得られなかった（図6）。このFe基板の厚さを変えて同様な結果が得られた。

【0034】このようにして得られたグラファイトナノファイバー薄膜からなる電子放出源の特性を測定した。その結果、印加電界が  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  に達したところで電子放出の開始が確認され、その後印加電界を大きくするに従って電子放出量が増加し、 $5 \text{ V}/\mu\text{m}$  で、約  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  に達した。

(実施例2) 実施例1のEB蒸着法をスパッタ法に変えて、下地層を形成し、実施例1と同様の手順に従ってグラファイトナノファイバー薄膜を形成した。成長反応の終了した基板について、得られたグラファイトナノファイバー薄膜を実施例1の場合と同様に観測したところ、同様の結果が得られた。

(実施例3) 実施例1で用いた基板の代わりに、ガラス基板上の所定の箇所のみにFeを10、20、50、100 nmの4種類の厚さでパターン蒸着してなる1層の下地層を有する基板を用いて、実施例1と同様の手順に従ってグラファイトナノファイバー薄膜を形成した。成長反応の終了した基板について、得られたグラファイトナノファイバー薄膜を実施例1の場合と同様に観測したところ、同様の結果が得られた。

【0035】上記実施例では、ガラス基板上に、Ni薄膜及び特定の膜厚を有するFe薄膜からなる2層構造の下地層パターン、又は、特定の膜厚を有するFe薄膜からなる1層構造の下地層パターンを形成し、該パターン部分のみにグラファイトナノファイバー薄膜を形成し、その径を検討した例について説明したが、Ni以外のCu等の非触媒金属の薄膜パターン、Fe以外の触媒金属の特定の膜厚を有する薄膜パターンの場合も、さらには、Si基板上に下地層の金属薄膜をパターン形成した場合も、同様の結果が得られた。

[0036]

【発明の効果】本発明によれば、10～50nmの厚さの触媒金属薄膜パターンの1層構造からなる下地層を有するガラス基板若しくはSi基板、又は、非触媒金属薄膜パターンと10～50nmの厚さの触媒金属薄膜パターンとの2層構造からなる下地層を有するガラス基板若しくはSi基板を用いて、これを真空下熱処理し、次いで、熱CVD法を行うことによって、作製されたグラファイトナノファイバーの径を適宜に制御することが可能である。その際、下地層と基板との間の密着性や、触媒金属と非触媒金属との界面での合金化による両者間の密着性も向上する。そのため、この方法を利用することにより、高電子放出密度、低電界電子放出性能の達成を可能にする炭素系電子放出源（冷陰極源）を作製し、提供することができ、さらに、この炭素系電子放出源を有する、発光体の所望部分の発光を可能とする表示素子を提供することもできる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実施するための成膜装置の一例を示す概略構成図。

【図2】 本発明の方法を実施するための成膜装置の別の例を示す概略構成図。

【図3】 本発明の方法で得られたグラファイトナノファイバーに(Fe薄膜の厚さ: 10 nm)に対するSEMによる顕微鏡写真(×40000)。

【図4】 本発明の方法で得られたグラファイトナノファイバー(Fe薄膜の厚さ: 20 nm)に対するSEMによる顕微鏡写真(×40000)。

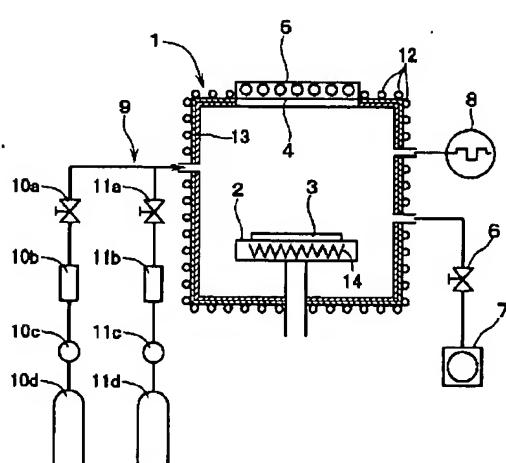
【図5】 本発明の方法で得られたグラファイトナノファイバー(Fe薄膜の厚さ: 50 nm)に対するSEMによる顕微鏡写真(×40000)。

【図6】Fe板(厚さ: 125  $\mu\text{m}$ )を基板として用いて成膜したグラファイトナノファイバーに対するSEMによる顕微鏡写真( $\times 40000$ )。

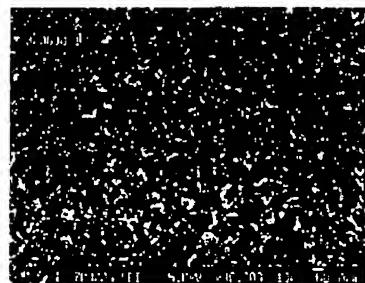
### 【符号の説明】

1	真空チャンバー	2	基板ホルダー
3	被処理基板	4	赤外線透過
窓			
5	赤外線ヒーター	6	バルブ
7	真空ポンプ	8	真空計
9	ガス供給系	10a, 11a	
	バルブ		
10	10b, 11b ガス流量調節器 圧力調整器	10c, 11c	
	10d, 11d ガスポンベ	12	冷却手段
	13 絶縁体 式ヒーター	14	抵抗加熱
	21 真空チャンバー ック室	22	ロードロ
	23 被処理基板 ダー	24	基板ホル
	25 支柱 ット	26	搬送ロボ
20	27 真空ポンプ	29	真空計
	30 ゲートバルブ 過窓	31	赤外線透
	32 赤外線ランプ バルブ	33a, 33b	
	34 真空ポンプ	35	バルブ
	36 ガス供給系 バルブ	37a, 38a	
	37b, 38b ガス流量調節器 圧力調整器	37c, 38c	
30	37d, 38d バルブ ガスポンベ	37e, 38e	
	39 バルブ		

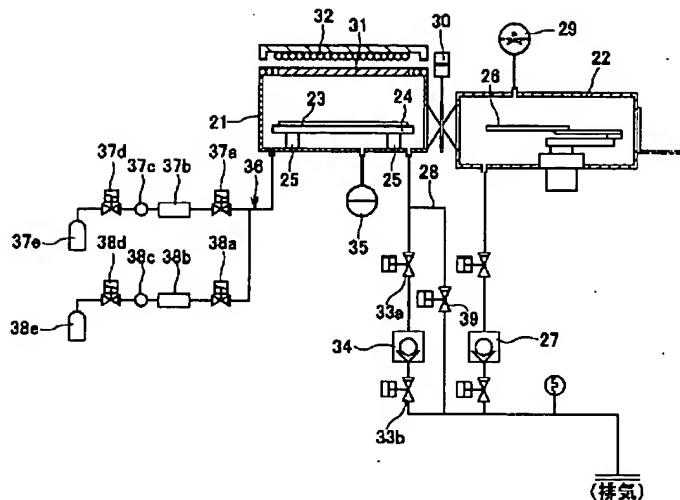
【図1】



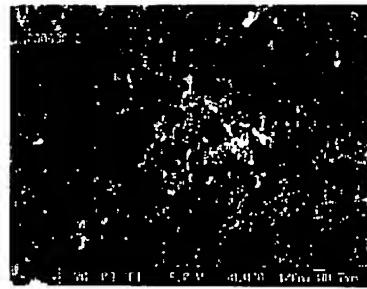
### 〔図3〕



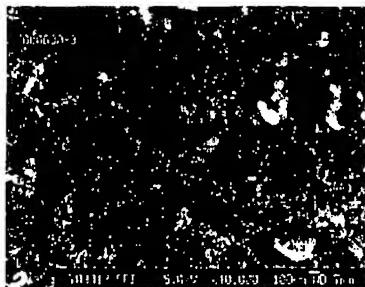
【図2】



【図4】



【5】



[図6]



## フロントページの続き

F ターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CC03 CC06  
4K030 AA14 AA17 BA27 BB14 CA04  
CA06 CA12 DA02 DA04 FA10  
HA14 JA06 JA10 KA24  
4L037 CS04 FA03 FA20 PA03 PA05  
UA02 UA20

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-115059

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

C23C 16/26  
B82B 3/00  
C01B 31/02  
D01F 9/127

(21)Application number : 2000-307963

(71)Applicant : ULVAC JAPAN LTD

(22)Date of filing : 06.10.2000

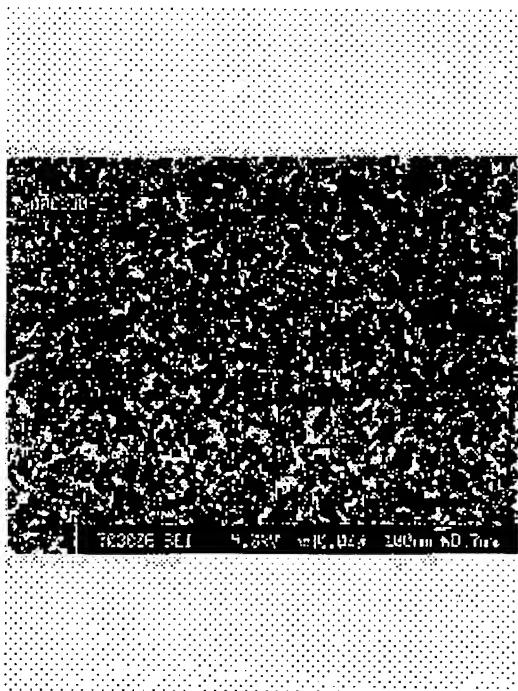
(72)Inventor : HIRAKAWA MASAAKI  
MURAKAMI HIROHIKO

## (54) METHOD FOR CONTROLLING DIAMETER OF GRAPHITE NANOFIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for controlling the diameter of a graphite nanofiber which can be used as a carbon based electron emmission source.

SOLUTION: A substrate obtained by forming a catalytic metallic thin film of Fe, Co or an alloy containing at least one kind of those metals on the surface of a glass substrate or an Si substrate so as to have a thickness of 10 to 50 nm in prescribed patterns or the substrate to be treated which has a noncatalytic metallic thin film formed under the catalytic metallic thin film in prescribed patterns is subjected to heat treatment in a vacuum, thereafter, a carbon- containing gas or gaseous hydrogen are introduced into the vacuum chamber from a position lower than the position where the substrate is placed, the pressure in the chamber is kept to almost one atmospheric pressure, and graphite nanofiber is grown only on the pattern parts on the substrate by a thermal CVD process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## NOTICES \*

IPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## Detailed Description of the Invention]

0001]

Field of the Invention] In case especially this invention forms a graphite nano fiber thin film with a heat CVD method about the control approach of the path of a graphite nano fiber, it relates to the approach of controlling the path of a graphite nano fiber using the substrate which has the metal thin film of specific thickness as a substrate layer. This approach may be used in order to manufacture the electroluminescence component used instead of a flat-surface display (field emission mold display) or the electron tube ball of CRT.

0002]

Description of the Prior Art] From the former, the thing in which the conic cathode chip (chip which consists of W, Mo, Si, etc.) was formed on the electrode substrate is proposed as a source of cold cathode which is a source of electron emission to which an electron is made to emit, without heating. It is the case of this cathode chip, for example, the emitter produced using Mo chip, and the thing of a display application may be driven by 100v [/micrometer] electric field now.

0003] Although Si, Mo, etc. have been examined as a cathode material as described above, using a carbon nanotube for cathode material in recent years is examined. The interior formed by the helical structure which made carbon 6 numbered-ring main structure has the shape of a cylindrical shape of a cavity, and a carbon nanotube is the very detailed graphite fiber of the multiplet structure by which the cylinder has been arranged concentric circular. The engine performance of this carbon nanotube is superior to other metallic materials in engine performance, such as the electron emission characteristic, thermal resistance, and chemical stability. The carbon nanotube is usually produced by the arc discharge method, the laser evaporation method, the plasma-CVD method, etc.

0004] Although this invention persons have furthered research and development wholeheartedly about the cathode material which has a high electron emission consistency and the low field-electron-emission engine performance In the process made to form with a heat CVD method using carbon content gas and hydrogen gas Since there is the electron emission characteristic excellent in a header and this graphite nano fiber, the graphite nano fiber which has the structure which is not reported conventionally on February 4, Heisei 12 and March 28, 12 Respectively, patent application was carried out as an application for patent No. 28001 [ 2000 to ], and No. 89468 [ 2000 to ]. This graphite nano fiber is the solid which went out and carried out the laminating to the fragment with a small graphene sheet unlike the above-mentioned carbon nanotube, for example, it has the columnar structure to which it comes to carry out the laminating of the crystal which has a truncated cone configuration, and a penetration opening exists in that core, and this opening is hollow or is filled up with amorphous carbon. The diameter of the obtained graphite nano fiber is 10nm - 600nm, and the electron emission engine performance is inferior in that to which a diameter, for the moment, cannot compound what is less than 10nm, and exceeds 600nm. Such a graphite nano fiber is useful as a cathode material which has the outstanding electron emission characteristics, such as the high electron emission characteristic and low field-electron-emission engine performance.

0005]

Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the electron emission from a carbon nanotube arises from the tip or a rejected region when it is going to use the conventional carbon nanotube which was described above as a source of cold cathode (source of electron emission), there is a problem that it is inapplicable for the moment as a source of electron emission where high current density is demanded like the electron source for CRT.

0006] this invention persons with the technique about formation of the graphite nano fiber thin film by heat CVD method which was described above Although the approach that a graphite nano fiber thin film might be made to form in predetermined part alternatively was found out since it was difficult to have made a graphite nano fiber thin film form in the predetermined part on a processed substrate efficiently When enforcing this formation approach, there is a problem that it is difficult to control the path of the formed graphite nano fiber.

0007] This invention cancels the above-mentioned trouble, and in case it carries out neglect profit of the graphite nano fiber thin film which can serve as a source of carbon system electron emission as a cathode material which can attain a high electron emission consistency and the low field-electron-emission engine performance, it makes it a technical problem to offer the approach of controlling the path of the graphite nano fiber obtained.

0008]

Means for Solving the Problem] The control approach of the diameter of a graphite nano fiber of this invention The substrate which made the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals form as a substrate layer on a glass substrate or Si substrate at a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm is used as a processed substrate. After carrying out vacuum defervescence processing of this processed substrate, carbon content gas and hydrogen gas are used with a heat CVD method. By consisting of controlling the path of a graphite nano fiber which the graphite nano fiber was made to grow up to be homogeneity, and grew up to be only a pattern part on this processed substrate, being above-mentioned within the limits and changing the thickness of a catalyst metal thin film suitably The graphite nano fiber which has a desired path is producible. A catalyst metal means the metal which can form a graphite nano fiber thin film on the metal. Although it becomes thin, since the growth rate is too slow, it is not practical, and since the path of the graphite nano fiber produced as the thickness of a catalyst metal thin film is less than 10nm has the inclination for a catalyst metal thin film to become easy to separate, it is not desirable while a thing thicker than about phi 100nm or it will also be observed in the graphite nano fiber produced, if thickness exceeds 50nm.

0009] Moreover, the control approach of the diameter of a graphite nano fiber of this invention The substrate which made the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals form as a substrate layer on a glass substrate or Si substrate at a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm is used as a processed substrate. This processed substrate laid in the vacuum chamber which carried out evacuation is heated with an infrared lamp, and vacuum defervescence processing of this processed substrate is carried out. Subsequently Introduce carbon content gas and hydrogen gas into a vacuum chamber, and the pressure in a vacuum chamber is maintained in about 1 atmospheric pressure. It consists of controlling the path of a graphite nano fiber which the graphite nano fiber was made to grow up to be homogeneity with a heat CVD method, and grew up to be only a pattern part on this processed substrate.

0010] As said processed substrate, on a glass substrate or Si substrate, after making the thin film of a non-catalyst metal form in a predetermined pattern, the substrate which has the substrate layer of the two-layer structure where the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals was made to form on this non-catalyst metal pattern at a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm may be used. A non-catalyst metal means the metal which cannot form a graphite nano fiber thin film on the metal.

0011] As for the temperature which performs said heat treatment, it is desirable that they are 400 degrees C or more and below the heat-resistant temperature of a substrate. If heat treatment temperature is less than 400 degrees C, since the adhesion to the substrate of a substrate layer is bad, it is not practical, and even if the path of a graphite nano fiber is controllable, since the alloying by the interface of a catalyst metal and a non-catalyst metal does not take place in the substrate layer of two-layer structure, the adhesion of both layers is bad and is not practical. Moreover, when the heat-resistant temperature of a substrate is exceeded, there is a problem that a substrate will deform.

0012] The mixing ratio of said carbon content gas and hydrogen gas is capacity criteria, and it is desirable that it is carbon content gas / hydrogen gas =0.1-10. When it is difficult to grow up a graphite nano fiber efficiently as a mixing ratio is less than 0.1 and it exceeds 10, there is a problem [ control / carbon content gas concentration is too deep, and / gas concentration / the formation process of a graphite nano fiber thin film ] of being difficult, substantially. In addition, hydrogen gas is used for the dilution and the catalysis in gaseous phase reaction.

0013] As for the temperature which enforces said heat CVD method, it is desirable that it is 450-650 degrees C. Since the carbon content gas as material gas is hardly decomposed as it is less than 450 degrees C, the growth rate of a graphite nano fiber becomes very slow, and there is a problem of not being economical. Moreover, a growth rate becomes quick so that temperature is high, but when it exceeds 650 degrees C, there is a problem that it becomes difficult substantially

o control the formation process of a graphite nano fiber thin film.

0014] As said carbon content gas, for example, carbon content gas, such as a carbon monoxide, a carbon dioxide, or a low-grade hydrocarbon like methane, can be used, and a carbon monoxide or a carbon dioxide is desirable.

0015] Moreover, after making said substrate layer metal thin film form in a predetermined pattern and performing vacuum defervescence processing, the front face of the catalyst metal thin film of this substrate layer is etched by the wet-etching method etc., the surface state is made coarse, subsequently, it is desirable to perform a heat CVD method and, hereby, growth of a graphite nano fiber becomes very good.

0016]

Embodiment of the Invention] As described above, according to the control approach of this invention, as a substrate layer Fe, [ whether the glass substrate or Si substrate which made Co or the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of these metals form in a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm is used, and ] the thin film of desirable non-catalyst metals, such as nickel and Cu, is made to form in a predetermined pattern as a substrate layer. Or subsequently The glass substrate or Si substrate which made Fe, Co, or the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of these metals form on this non-catalyst metal pattern at a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm is used. Vacuum defervescence processing of this is carried out at predetermined temperature. Subsequently with a heat CVD method For example, the graphite nano fiber by which the path was controlled is producible using carbon content gas and hydrogen gas, such as a carbon monoxide and a carbon dioxide, by making a graphite nano fiber grow only on the catalyst metal thin film pattern of this substrate layer. While the path of a graphite nano fiber is controllable by making the catalyst metal thin film of a substrate layer into specific thickness, the adhesion between a substrate layer and substrates and between a catalyst metal thin film and a non-catalyst metal thin film also improves.

0017] If a substrate layer is not prepared but the approach of this invention is enforced using a substrate of catalyst metal like Fe instead of the glass substrate which has the above-mentioned substrate layer, or Si substrate, the path of the graphite nano fiber obtained is only an about 100nm thing, and even if it changes the thickness of this substrate, only the thing of a comparable path will be obtained.

0018] Although especially the method of forming the metal thin film pattern substrate layer to a processed substrate top is not restricted, a spatter, a CVD method, vacuum deposition (for example, EB vacuum deposition), etc. are used, and it may be carried out by making a pattern form and adhere under the usual conditions in the predetermined part on a substrate, for example. Or the substrate with which said metal thin film pattern was given like the printer to the predetermined part on the front face of a substrate according to the plating process etc. by the photograph RISOGURAFU process performed by applying well-known photopolymer liquid on a substrate front face again may be obtained, and a graphite nano fiber may be grown up into homogeneity with a heat CVD method as mentioned above in the part where this metal thin film was given. Especially the configuration of said pattern may not necessarily be restricted and a straight line, a curve, a dotted line, or the other things of an arbitration configuration are sufficient as it.

0019] By the control approach of the path of the graphite nano fiber of this invention, the substrate electrode holder equipped with the processed substrate first equipped with a substrate layer pattern which was described above is laid on the stanchion arranged in the vacuum chamber of the heat CVD system equipped with the infrared lamp, and evacuation is performed until the inside of this chamber is usually set to 0.1 - 0.01Torr. The infrared lamp which countered and was formed in the upper part part of a vacuum chamber in the condition at the processed substrate is energized, and it heats for 1 - 30 minutes at the temperature below 400 degrees C or more and the heat-resistant temperature of a substrate. Then, the mixed gas of carbon content gas and hydrogen gas is preferably introduced in this chamber by the predetermined capacity factor carbon content gas / hydrogen gas =0.1-10, and inert gas replacement is performed. In that case, this substrate is heated using the above-mentioned infrared lamp, it is 450 degrees C - 650 degrees C in temperature preferably, and only on the catalyst metal pattern on this substrate, a graphite nano fiber is made to grow up to be homogeneity, and a graphite nano fiber thin film is formed. Thus, the diameter of a graphite nano fiber is controllable to about 25nm or less, corresponding to the thickness of the catalyst metal thin film of a substrate layer. This mixed gas can also adjust a membrane formation rate by establishing such a heating means while being able to go up to membrane formation temperature in a short time, if it heats beforehand before installation into a vacuum chamber.

0020] In the case of the graphite nano fiber by which the obtained path was controlled as it described above, it becomes possible about the field-electron-emission property from the source of carbon system electron emission to high-performance-ize. That is, electron emission of high current density sufficient to extent which can be used for the electron

source for CRT with low applied voltage comparable as the conventional carbon nanotube becomes possible.

0021] Especially as a heat CVD system for enforcing the control approach of the path of the graphite nano fiber of this invention, although not necessarily restricted, the equipment which has a configuration as shown in drawing 1 of an accompanying drawing and 2 can be used, for example.

0022] One example of the heat CVD system used in order to enforce the approach of this invention is equipment indicated by the application for patent No. 89468 [ 2000 to ]. This equipment introduces material gas with hydrogen gas in the vacuum chamber 1 made from the stainless steel which constitutes a membrane formation room, as shown in drawing 1. It is equipment for forming the thin film of a graphite nano fiber on the processed substrate 3 with which the substrate electrode holder 2 was equipped. The infrared transparency aperture 4 which becomes the up wall surface of the vacuum chamber 1 which counters the substrate electrode holder 2 from heat resisting glass like a quartz is formed. The infrared heater 5 for substrate heating is formed in the outside of this infrared transparency aperture 4, and where a substrate 3 is heated at the infrared heater 5, it is constituted so that a graphite nano fiber thin film can be formed on a substrate. The pressure in the vacuum chamber in the case of thin film formation is maintained by about 1 atmospheric pressure. Moreover, heat treatment of the processed substrate 3 with which the metal thin film pattern of a substrate layer was formed may be performed under a vacuum within said vacuum chamber 1.

0023] It connects with a vacuum pump 7 through a bulb 6, and the vacuum chamber 1 can exhaust now the inside of the vacuum chamber 1, and a vacuum gauge 8 is attached in the vacuum chamber 1, and it has come to be able to carry out the monitor of the pressure in a chamber to it.

0024] The gas supply system 9 is connected to the vacuum chamber 1 again. This gas supply system 9 minds gas regulator 10b from bulb 10a, and pressure-regulator 10c. The material gas supply system which stands in a row in gas piping in raw material chemical cylinder 10d, such as carbon monoxide gas, at the serial, Gas regulator 11b from bulb 11a and pressure-regulator 11c are minded. Juxtaposition is equipped with the hydrogen gas supply system which stands in a row in the serial in gas piping at hydrogen chemical cylinder 11d. A material gas supply system and a hydrogen gas supply system join between Bulbs 10a and 11a and the vacuum chamber 1, and the mixed gas of carbon content gas and hydrogen gas is supplied in a vacuum chamber. In addition, it is made for mixed gas to reach on the processed substrate 1, without being heated at the infrared heater 5.

0025] A cooling means 12 to cool a vacuum chamber may be formed in the outside of the above-mentioned vacuum chamber 1, the wall of the vacuum chamber 1 may be covered with an insulator 13, and the infrared transparency aperture 4 may consist of heat-resisting glass, and the resistance heating type heater 14 may be formed in the substrate electrode holder 2.

0026] Moreover, another heat CVD system used in order to enforce the approach of this invention is equipped with the metal vacuum chamber 21 and metal load locks chamber 22, such as stainless steel which constitutes a membrane formation room, as shown in drawing 2. The stanchion 25 for laying the substrate electrode holder 24 with which it was equipped with the processed substrate 23 in this vacuum chamber 21 is formed by the number of arbitration, and the carrier robot 26 is formed in the load lock chamber 22. Moreover, a vacuum pump 27 is connected, and a vacuum gage 29 is attached, an indoor degree of vacuum is measured in this load lock chamber 22, and it has come to be able to carry out a monitor to it further. The substrate electrode holder 24 with which it was equipped with the processed substrate 23 is conveyed by the carrier robot 26 from a substrate stockroom in a load lock chamber 22. Subsequently, after carrying out evacuation of the inside of a load lock chamber 22 until it becomes a predetermined degree of vacuum (0.01Torr extent), a gate valve 30 is opened, the substrate electrode holder 24 with which it was equipped with the processed substrate 23 in the vacuum chamber 21 by which evacuation was carried out to the predetermined degree of vacuum is conveyed, and it lays on a stanchion 25. And if a carrier robot 26 is returned to a load lock chamber 22, a gate valve 30 will be closed. Although it was substrate electrode-holder conveyance which conveys the substrate electrode holder 24 with which it was equipped with the processed substrate 23 above, substrate conveyance which lays this substrate on the substrate electrode holder 24 which conveys the processed substrate 23 and is prepared by fixing on the stanchion 25 in the vacuum chamber 21 is sufficient.

0027] It counters with the processed substrate 23, the infrared transparency aperture 31 which consists of heat-resisting glass like a quartz is formed, and two or more infrared lamps 32 which come to have a predetermined array are attached in the outside of this aperture, and it is constituted by the upper part wall surface of the vacuum chamber 21 so that the processed substrate 23 can be heated to homogeneity.

0028] A vacuum pump 34 is connected to the vacuum chamber 21 through a bulb 33, and it is constituted so that the

vacuation of the inside of a vacuum chamber can be carried out. Moreover, the piping 28 which bypasses a vacuum pump 34 makes a bulb 39 intervene, and is prepared. Furthermore, a vacuum gauge 35 is attached in the part of arbitration, the degree of vacuum in a vacuum chamber is measured to the vacuum chamber 21, and it has come to be able to carry out a monitor to it. The vacuum gage 35 may be connected to the part of the arbitration of such an exhaust air system. In addition, vacuum defervescence processing of the processed substrate 23 in which the pattern of the metal thin film of a substrate layer was formed may be performed within said vacuum chamber 21.

[0029] Moreover, the gas supply system 36 is connected to the vacuum chamber 21. This gas supply system 36 equips juxtaposition with the hydrogen gas supply system which stands in a row in the serial in gas piping at hydrogen chemical cylinder 38e through material gas supply system [ which stands in a row in the serial in gas piping at raw material chemical cylinder 37e, such as a carbon monoxide, through gas regulator 37b, pressure-regulator 37c, and bulb 37d from bulb 37a ], and gas regulator 38b [ from bulb 38a ], pressure-regulator 38c, and bulb 38d. A material gas supply system and a hydrogen gas supply system join between Bulbs 37a and 38a and the vacuum chamber 21, and they are constituted so that the mixed gas of carbon content gas and hydrogen gas may be supplied in the vacuum chamber 21. Installation of mixed gas is performed through the gas injection nozzle means established so that it might be a lower part and this substrate might be surrounded near the outside rather than the installation location of the processed substrate 23 or the substrate electrode holder 24. The configuration will not be asked, if two or more gas injection tips which are open for free passage on the top face at this internal gas passageway are installed successively and gas can be injected to homogeneity in a vacuum chamber, while this gas injection nozzle means connected to the gas supply system 36 equips the interior with a gas passageway. As for this gas injection nozzle means, it is desirable to carry out field contact and to be arranged in the bottom wall and/or side-attachment-wall side in the vacuum chamber 21. It is for cooling of this gas injection nozzle means. If mixed gas is injected toward the upper part by establishing such a gas injection nozzle means from two or more gas injection tips, it is spread in homogeneity over the whole upper part of the processed substrate 23, and subsequently, it will go caudad, will descend equally, and will reach uniformly over the whole processed substrate. Uniform thickness distribution can be attained in this way. In addition, as for the gas injection nozzle means currently arranged in the vacuum chamber 21, it is desirable that it is metal with high thermal conductivity, such as Cu.

[0030] Furthermore, mirror-polishing finishing of the wall of the vacuum chamber 21 may be carried out, and insulators, such as an alumina, may be covered with thermal spraying by the wall. This is for making it the graphite nano fiber to generate not adhere to a wall surface. Moreover, in order to prevent adhesion of the graphite nano fiber to a vacuum chamber wall surface, the cooling pipe which pours a cooling medium, for example, cooling water, may be formed in a chamber periphery as a means to cool a wall surface. Furthermore, the heating device for heating beforehand the mixed gas introduced in the vacuum chamber 21 may be established.

[0031]

Example] An example explains hereafter the control approach of the path of the graphite nano fiber performed using the equipment shown in drawing 2 among the heat CVD systems which have the above-mentioned configuration.

Example 1) With EB vacuum deposition, nickel was vapor-deposited by the thickness of 100nm only in the predetermined part on a glass substrate (pattern part of a predetermined configuration), and Fe was vapor-deposited by 10 and four kinds of thickness of 20 or 50,100nm on this nickel thin film pattern. Subsequently, two-layer [ which consists of a nickel thin film and a Fe thin film ] laid from the substrate stockroom what equipped with the substrate 23 by which pattern vacuum evaporationo was carried out on the substrate electrode holder 24 with the carrier robot 26 on the stanchion 25 for substrate electrode holders in the vacuum chamber 21 of a heat CVD system. While operating the vacuum pump 34, evacuation was performed having changed Bulbs 33a and 33b into the open condition, and measuring the pressure in a vacuum chamber with a vacuum gage 35 until it became 0.05Torr extent. The infrared lamp 32 was energized, substrate temperature was made into 500 degrees C, and vacuum defervescence processing was performed over 5 minutes at this temperature. The main cock of carbon monoxide chemical cylinder 37e and hydrogen chemical cylinder 38e is opened, and pressure regulators 37c and 38c adjust in about 1 atmospheric pressure (absolute pressure), and Bulbs 37a and 38a are opened. Then, with gas regulators 37b and 38b The mixed gas (at a capacity factor, it is CO:H<sub>2</sub>=30:70) of carbon monoxide gas and hydrogen gas was adjusted to about 1000 sccm extent, in the vacuum chamber 21 from the lower part of the processed substrate electrode holder 24, it introduced through the gas injection nozzle means, and inert gas replacement was performed. Bulbs 33a and 33b are made into a closed state, a vacuum pump 34 is suspended, the bulb 39 of the bypass piping 28 is made into the open condition, and it was made for the inside of the vacuum chamber 21 to serve as atmospheric pressure (760Torr) mostly at this time. In this case, mixed gas was

ntroduced, where it energized the infrared lamp 32 and the processed substrate 23 is heated at 500 degrees C. 0032] After the pressure in the vacuum chamber 21 became atmospheric pressure, the infrared lamp 32 was energized, he processed substrate 23 was heated at 500 degrees C, and growth reaction of a graphite nano fiber was performed on his substrate with the heat CVD method over 20 minutes at this example at this temperature. When carbon monoxide gas reached on the processed substrate 23, the carbon monoxide dissociated and the graphite nano fiber thin film formed only on Fe thin film pattern vapor-deposited on the processed substrate. About the graphite nano fiber thin film which took out the substrate which growth reaction ended from the vacuum chamber 21, and was obtained when it was three kinds whose thickness of Fe thin film pattern is 10 and 20 or 50nm. The place which observed the membrane formation condition with the scanning electron microscope (SEM, x40000), In the case of 10nm of thickness, an about [ phi20-50nm ] thin graphite nano fiber grows ( drawing 3 ). Although an about [ phi20-50nm ] thin graphite nano fiber grows in the case of 20nm of thickness ( drawing 4 ), and the about [ phi20-50nm ] thin graphite nano fiber is growing when it is 50nm of thickness. What the about [ phi100-200nm ] thick graphite nano fiber is also growing a little ( drawing 5 ) is understood. Moreover, in the case of 100nm of thickness, it is possible to make an about [ phi100nm ] thick graphite nano fiber grow, but this Fe thin film pattern has separated from the substrate. While it was possible to have controlled the path of the graphite nano fiber formed from the above thing by setting thickness of the catalyst metal thin film pattern of a substrate layer to 10-50nm or less to about phi50nm, peeling of a substrate layer was not produced.

0033] Moreover, after using the substrate as it was and carrying out vacuum defervescence processing of the Fe plate with a thickness of 125 micrometers like the above instead of the processed substrate which has the above-mentioned substrate layer, the heat CVD method was performed. When it observed by SEM like the above about the graphite nano fiber formed on this Fe plate, only the about [ phi100nm ] thick thing was obtained ( drawing 6 ). The same result was obtained even if it changed the thickness of this Fe substrate.

0034] Thus, the property of the source of electron emission which consists of an obtained graphite nano fiber thin film was measured. Consequently, initiation of electron emission was checked in the place which impression electric field arrived at [ micrometer ] in 1v /, the amount of electron emission increased as impression electric field were enlarged after that, and about 100 mA/cm<sup>2</sup> was reached in micrometer in 5v /.

Example 2) EB vacuum deposition of an example 1 was changed into the spatter, the substrate layer was formed, and the graphite nano fiber thin film was formed according to the same procedure as an example 1. The same result was obtained when the obtained graphite nano fiber thin film was observed like the case of an example 1 about the substrate which growth reaction ended.

Example 3) Instead of the substrate used in the example 1, the graphite nano fiber thin film was formed only in the predetermined part on a glass substrate according to the same procedure as an example 1 using the substrate which has the one-layer substrate layer which comes to carry out the pattern vacuum evaporation of the Fe by 10 and four kinds of thickness of 20 or 50,100nm. The same result was obtained when the obtained graphite nano fiber thin film was observed like the case of an example 1 about the substrate which growth reaction ended.

0035] The substrate layer pattern of the two-layer structure which consists of a Fe thin film which has nickel thin film and specific thickness on a glass substrate in the above-mentioned example, Or although the example which formed the substrate layer pattern of 1 layer structure which consists of a Fe thin film which has specific thickness, formed the graphite nano fiber thin film only in this pattern part, and examined the path was explained. The same result was obtained also when pattern formation of the metal thin film of a substrate layer was further carried out on Si substrate, the case of the thin film pattern of non-catalyst metals, such as Cu(s) other than nickel, and the thin film pattern which has the specific thickness of catalyst metals other than Fe, and.

0036]

Effect of the Invention] The glass substrate or Si substrate which has the substrate layer which consists of 1 layer structure of a catalyst metal thin film pattern with a thickness of 10-50nm according to this invention, Vacuum defervescence processing of this is carried out using the glass substrate or Si substrate which has the substrate layer which consists of two-layer structure of a non-catalyst metal thin film pattern and a catalyst metal thin film pattern with a thickness of 10-50nm. Or subsequently By performing a heat CVD method, it is possible to control the path of the produced graphite nano fiber suitably. The adhesion between a substrate layer and a substrate and the adhesion between both by the alloying by the interface of a catalyst metal and a non-catalyst metal also improve in that case. Therefore, by using this approach, the source of carbon system electron emission (source of cold cathode) which enables achievement of a high electron emission consistency and the low field-electron-emission engine performance can be produced and

offered, and the display device which enables further luminescence of the request part of an emitter which has this source of carbon system electron emission can also be offered.

---

Translation done.]

## NOTICES \*

IPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## Claim(s)]

Claim 1] The substrate which made the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals form as a substrate layer on a glass substrate or Si substrate at a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm is used as a processed substrate. After carrying out vacuum defervescence processing of this processed substrate, carbon content gas and hydrogen gas are used with a heat CVD method. The control approach of the path of the graphite nano fiber characterized by controlling the path of a graphite nano fiber which the graphite nano fiber was made to grow up to be homogeneity, and grew up to be only a pattern part on this processed substrate.

Claim 2] The substrate which made the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of Fe, Co(es), or these metals form as a substrate layer on a glass substrate or Si substrate at a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm is used as a processed substrate. This processed substrate laid in the vacuum chamber which carried out evacuation is heated with an infrared lamp, and vacuum defervescence processing of this processed substrate is carried out. Subsequently Introduce carbon content gas and hydrogen gas into a vacuum chamber, and the pressure in a vacuum chamber is maintained in about 1 atmospheric pressure. The control approach of the path of the graphite nano fiber characterized by controlling the path of a graphite nano fiber which the graphite nano fiber was made to grow up to be homogeneity with a heat CVD method, and grew up to be only a pattern part on this processed substrate.

Claim 3] After making the thin film of a non-catalyst metal form on a glass substrate or Si substrate as said processed substrate at a predetermined pattern, On this non-catalyst metal pattern, Fe, The control approach of the path of the graphite nano fiber according to claim 1 or 2 characterized by using the substrate which has the substrate layer of the two-layer structure where the catalyst metal thin film of the alloy containing at least one sort of Co(es) or these metals was made to form in a pattern predetermined by the thickness of 10-50nm.

Claim 4] The control approach of the path of the graphite nano fiber according to claim 1 to 3 characterized by the emperature which performs said heat treatment being 400 degrees C or more and below the heat-resistant temperature of substrate.

Claim 5] The control approach of the path of a graphite nano fiber according to claim 1 to 4 that the mixing ratio of said carbon content gas and hydrogen gas is characterized by being carbon content gas / hydrogen gas =0.1-10 on capacity criteria.

Claim 6] The control approach of the path of the graphite nano fiber according to claim 1 to 5 characterized by the emperature which performs said heat CVD method being 450-650 degrees C.

Claim 7] The control approach of the path of the graphite nano fiber according to claim 1 to 6 characterized by said carbon content gas being a carbon monoxide or a carbon dioxide.

Claim 8] The control approach of the path of the graphite nano fiber according to claim 1 to 7 which etches the front face of the catalyst metal thin film of this substrate layer, makes the surface state coarse, and is subsequently characterized by performing a heat CVD method after heat-treating by making said substrate layer form.

Translation done.]

## NOTICES \*

IPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## Brief Description of the Drawings]

Drawing 1] The outline block diagram showing an example of the membrane formation equipment for enforcing the approach of this invention.

Drawing 2] The outline block diagram showing another example of the membrane formation equipment for enforcing the approach of this invention.

Drawing 3] The microphotography by SEM to the graphite nano fiber obtained by the approach of this invention (thickness of Fe thin film: 10nm) (x40000).

Drawing 4] The microphotography by SEM to the graphite nano fiber (thickness of Fe thin film: 20nm) obtained by the approach of this invention (x40000).

Drawing 5] The microphotography by SEM to the graphite nano fiber (thickness of Fe thin film: 50nm) obtained by the approach of this invention (x40000).

Drawing 6] The microphotography by SEM to the graphite nano fiber which formed membranes, using Fe plate thickness: 125 micrometers) as a substrate (x40000).

## Description of Notations]

- 1 Vacuum Chamber 2 Substrate Electrode Holder
- 3 Processed Substrate 4 Infrared Transparency Aperture
- 5 Infrared Heater 6 Bulb
- 7 Vacuum Pump 8 Vacuum Gage
- 9 Gas Supply System 10a, 11a Bulb
- 10b, 11b Gas regulator 10c, 11c Pressure regulator
- 11d, 11d Chemical cylinder 12 Cooling means
- 13 Insulator 14 Resistance Heating Type Heater
- 15 Vacuum Chamber 22 Load Lock Chamber
- 16 Processed Substrate 24 Substrate Electrode Holder
- 17 Stanchion 26 Carrier Robot
- 18 Vacuum Pump 29 Vacuum Gage
- 20 Gate Valve 31 Infrared Transparency Aperture
- 22 Infrared Lamp 33a, 33B Bulb
- 24 Vacuum Pump 35 Bulb
- 26 Gas Supply System 37a, 38a Bulb
- 27b, 38b Gas regulator 37c, 38c Pressure regulator
- 27d, 38d Bulb 37e, 38e Chemical cylinder
- 29 Bulb

---

Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.